

# 化学還元法による非晶質合金超微粒子の生成と諸特性

著者	才田 淳治
号	1521
発行年	1994
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10328">http://hdl.handle.net/10097/10328</a>

氏 名	才 田 淳 治
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 6 年 9 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 61 年 3 月 京都大学工学部金属加工学科卒業
学 位 論 文 題 目	化学還元法による非晶質合金超微粒子の生成と諸特性
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 増本 健 東北大学教授 井上 明久 東北大学教授 橋本 功二

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

非晶質合金は、通常、液体急冷法、気相急冷法、固相反応法、めっき法によって得ることができるが、その形態は主に、薄帯、薄膜、粉末、線材等に限定されており、様々な工業的要求に形状を付与させるためには粉末の固化成形を用いなければならない。しかし、非晶質合金においては結晶化開始温度以下の温度での成形が必要であり、高温における拡散と塑性変形を用いる通常の焼結プロセスでの固化成形は容易ではない。一方、非晶質合金を超微粒子化させた場合、例えば低温での固化成形性が優れる、化学的特性が表面積の増加にともなって飛躍的に向上するといった点が期待される他、学術的にも磁気特性等の物性の変化、液体急冷材との非晶質構造の差異など興味深い点が多々あると思われる。このような背景のもと、1980年代後半に化学還元法による非晶質合金超微粒子の新しい作成方法の研究が行なわれるようになった。本研究においては、この化学還元法で生成する超微粒子についての基礎物性を系統的に研究することを目的としており、特に構成元素の結合状態や超微細構造を評価して反応プロセスおよび反応条件の影響を考察し、作製条件を確立した。また工業的応用の可能性を検討するために磁気特性と固化成形性についても調べた。

本章では、従来知られている化学的方法による非晶質合金の生成と超微粒子の物性についての研究動向を概観し、さらに本研究の目的と意義について述べた。

### 第 2 章 実験方法

実験方法として、試料の作製方法、作製条件、超微粒子の解析方法、固化成形材料の作製方法およ

びその特性の解析方法について述べた。試料の作製は、繊維金属イオンを含む水溶液を還元剤の水素化ホウ素カリウム水溶液に混合し、反応させることにより行なった。なお標準条件での両者の混合モル濃度比は、遷移金属イオン：還元剤＝1：10とした。

### 第3章 (Fe, Co, Ni)－B系非晶質合金超微粒子の生成

化学還元法により、(Fe, Co, Ni)－B 2元および3元系合金の超微粒子を生成させた。それらのX線回折パターンから、いずれも結晶相を示す回折ピークは認められず、ハローピークのみが確認できた。析出物中のB量は約30at.%であり、液体急冷法で最も非晶質相の形成が容易とされる共晶点よりもかなり高い濃度側にある。

$\text{Fe}_{45.6}\text{C}_{17.9}\text{B}_{36.5}$  合金の形態を透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した結果が図1である。これらの粒子は、直径が20～50nm のほぼ球状を呈しており、その粒子内には結晶相の存在を示すコントラストは観察されず、電子線回折のハローパターンから非晶質相であると結論される。XPS による元素の結合状態の解析から、金属元素については0価まで還元されているが、Bの場合は0価と酸化状態の両方が存在していた。このB酸化物は分解した還元剤かもしくは反応時の生成物であると考えられる。

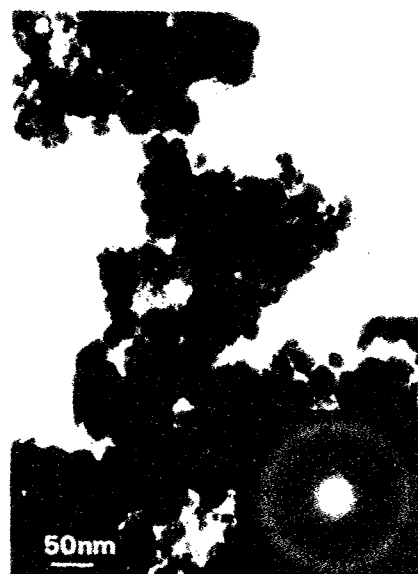


図1.  $\text{Fe}_{45.6}\text{Co}_{17.9}\text{B}_{36.5}$  合金の TEM 観察結果

反応溶液中に  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  および  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  を添加することにより、(Fe, Co, Ni)-(Mo, W)-B系3元非晶質合金超微粒子を生成させることができた。この時のMoおよびWの濃度は10at.%程度である。図2は作製したままの  $\text{Ni}_{61.7}\text{Mo}_{10.2}\text{B}_{28.1}$  合金の Mo-3d のXPS スペクトルを示している。太い実線は測定結果であり、これは点線で示す6価、5価、4価のMoイオンおよび金属状態に対応する  $\text{Mo}^0$  のスペクトルからなっている。この図より、Moイオンの少なくとも一部は金属状態まで還元され、非晶質合金超微粒子を

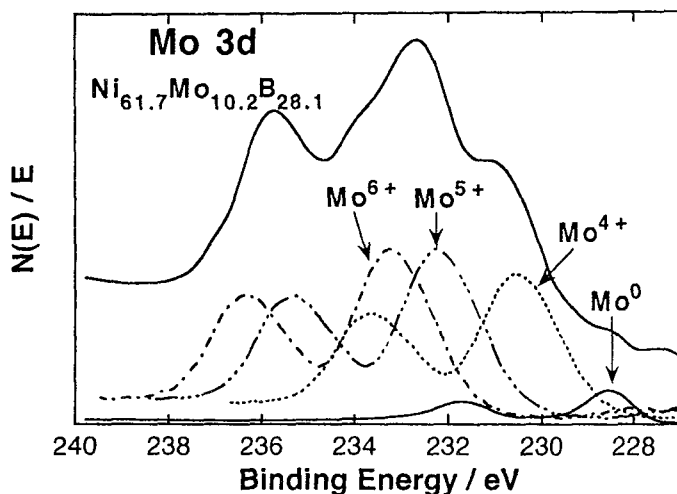


図2.  $\text{Ni}_{61.7}\text{Mo}_{10.2}\text{B}_{28.1}$  合金の Mo-3d XPS スペクトル

構成していることがわかる。同様に、 $\text{Fe}_{43.0}\text{W}_{7.6}\text{B}_{49.4}$  合金の W-4f スペクトルについても金属状態の W に対応するスペクトルが認められた。このことは、 $\text{MoO}_4^{2-}$  イオンおよび  $\text{WO}_4^{2-}$  イオンを含む溶液中では、Fe、Co、Ni との誘起共析によって、 $\text{KBH}_4$  程度の還元剤を用いても Mo や W の少なくとも一部は金属状態まで還元されることを示し、極めて注目に値する結果である。

#### 第4章 反応条件の影響と超微細構造解析

反応条件として、(1)還元剤と金属イオンの混合モル比 ( $M_R$ )、(2)反応温度、(3)還元剤の pH の3つについて検討し、以下のことが明らかになった。

(1) Fe-B 系合金においては、 $M_R$  が9以下になると  $\alpha$  相の析出が起こり、それとともに B 濃度の減少が見られた。析出物の形態も非晶質单相状態では球状であったものが、 $\alpha$  相の析出とともに樹枝状に変化した。Co-B、Ni-B 系合金においては、 $1 \leq M_R \leq 20$  範囲で組成、構造に大きな変化は認められなかった。

(2) 反応温度を変えても生成する超微粒子の組成、構造に大きな変化は認められなかったが、反応温度の上昇により粒径がより微細になる傾向が見られた。これは析出物の核発生頻度が多くなるためであると考えられる。

(3) 還元剤の pH をアルカリ側にすることにより B の酸化物が減少し、結晶化にともなう発熱量  $\Delta H_x$  も増大した。これは還元剤の分解が抑制されたためと考えられる。

(4) 図3に示す Fe-B 合金のメスバウアー分光分析結果から、 $M_R$  の減少により  $\alpha$  相の鋭い6本のピークが現れ、また Fe-B 強磁性非晶質相に起因する6本のブロードなピークと Fe の3価の酸化物に起因する2本の鋭いピーク

が認められる。さらに Fe-B 強磁性非晶質相の内部磁場の平均値は、 $M_R \leq 8$  と  $M_R \geq 9$  で異なることがわかり、それぞれ 25at.% と 33at.% の B 量に相当するものであると考えられる。このことから、 $M_R$  の違いにより反応プロセスが変化することが推定された。

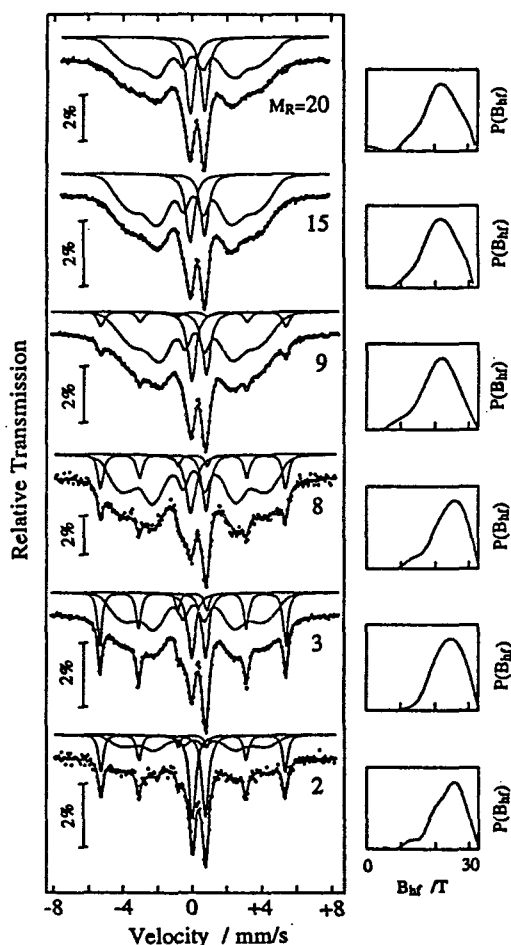
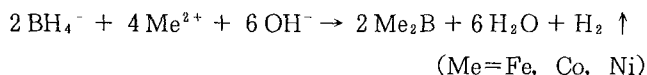


図3. Fe-B 2 元合金の種々の  $M_R$  におけるメスバウースペクトル

## 第5章 反応プロセスおよび本方法で作製される合金系についての考察

本章において、化学還元法の反応プロセスについて考察するとともに、第4章の「反応条件の影響」について、反応プロセスの面から検討を加えた。また、本方法で作製される合金系についても検討した。

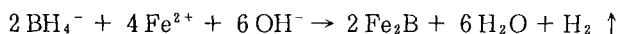
まず、化学還元法における主反応として、



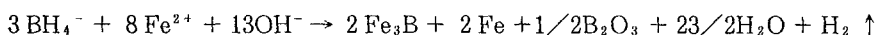
を提案した。

Fe-B 2元系合金の  $M_R$  の変化による主たる反応プロセスは、

$M_R \geq 9$  では



$M_R < 8$  では



であると推定した。

反応温度の影響については、低温での金属水酸化物の析出による金属ならびにBの酸化物の増大効果、高温側での粒子の微細化による酸化の促進効果について考察した。また、還元剤のpHをアルカリ側にすることにより、還元剤の加水分解が抑制されて析出粒子中に混入されるB酸化物が減少すると結論した。なお、MoおよびWの誘起共析については、鉄族遷移金属の還元の際発生する原子状水素がMoおよびWの水和酸化物を還元するという反応モデルを適用して説明した。

## 第6章 非晶質合金超微粒子の諸特性

本章では、非晶質合金超微粒子の磁気特性と結晶化開始温度以下での固化成形性について評価した。

磁氣的性質について、本研究の  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{63}\text{B}_{37}$  合金と既報の気相急冷法を用いて作製した  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{80}\text{B}_{20}$  非晶質合金超微粒子とを比較した結果、化学還元法で作製した試料の方が保磁力は  $1/3 \sim 1/7$  であり、一方磁化の値は  $1/2 \sim 1/5$  であった。

表1は種々の合金系に対して結晶化開始温度以下の低温で固化成形を行ない、特性を評価した結果である。その結果、本非晶質合金超微粒子は良好な固化成形能を有しており、非晶質状態を保ったまま固化成形することが可能であることがわかった。また、固化成形温度が結晶化開始温度直下において、充填およびヴィッカース硬度が極大値をとることが明かとなった。

## 第7章 総 括

本章では、本研究で得られた成果について総括した。

表 1. 非晶質合金超微粒子の固化成形体の諸特性

Alloy		Fe <sub>64.9</sub> B <sub>35.1</sub>	Co <sub>64.4</sub> B <sub>35.6</sub>	Ni <sub>70.2</sub> B <sub>29.8</sub>	Fe <sub>45.6</sub> Co <sub>17.9</sub> B <sub>36.5</sub>	Fe <sub>50.5</sub> Ni <sub>21.8</sub> B <sub>27.7</sub>
Pressing Temperature	(K)	691	707	553	674	665
Structure		amorphous	amorphous	amorphous	amorphous	amorphous
Powder	T <sub>x</sub> (K)	737	755	593	719	709
	ΔH <sub>x</sub> (J/g)	146.9	107.9	185.6	158.8	178.0
Hot-pressed	T <sub>x</sub> (K)	729	732	589	720	715
Compacts	ΔH <sub>x</sub> (J/g)	145.8	93.3	134.8	131.5	158.0
Vickers hardness number, H <sub>v</sub>	Compacts	592	736	416	672	550
	Ribbon	1419	1352	1027	1213	1034
Density (Mg/m <sup>3</sup> )		5.25	6.04	5.88	5.68	4.84
Packing factor	(%)	87.7	94.0	99.8	99.8	95.3

## 審 査 結 果 の 要 旨

非晶質合金は、その特異な構造に起因する優れた電磁氣的、機械的、化学的特性を示すことから、時代を担う新材料として多くの研究がなされ、一部は実用化されている。本研究は、非晶質合金の超微粒子を作製する新しい方法として水素化ホウ素カリウムを用いた化学還元法に注目し、その作製方法の確立、反応条件の影響の解明、反応プロセスの考察を行い、さらに非晶質合金超微粒子の磁気特性ならびに低温での固化成形性について研究したもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および従来の研究との関連について述べている。

第2章では、本研究における実験方法について述べている。

第3章では、本方法による (Fe, Co, Ni)-B2元ならびに3元系非晶質合金超微粒子、および (Fe, Co, Ni)-(Mo, W)-B3元系非晶質合金超微粒子の生成と基礎物性について述べている。その結果、いずれも得られる非晶質合金超微粒子は粒径が20~50nmときわめて微細であり、またXPS解析から金属成分については0価の状態が存在することを確認した。

第4章では、反応条件の影響と超微細構造解析の結果を述べている。反応条件として、還元剤と金属イオンの混合比、反応温度および還元剤のpHの3つを挙げ、これらが生成する非晶質合金超微粒子の構造、組成、形態および構成元素の結合状態に大きな影響を与えることを明らかにした。またメスバウアー分光分析によるFe基非晶質合金超微粒子の超微細内部構造を調べ、還元剤と金属イオンの混合比により、2種類のB濃度の非晶質相が生じることを示唆した。

第5章では、反応プロセスおよび本方法で作製される合金系についての考察を行っている。前章までの実験結果をもとに、反応プロセスを検討し、さらに本方法により作製が可能とされる合金系を電気化学的に考察した。

第6章では、非晶質合金超微粒子材の諸特性を述べている。この中では、非晶質合金超微粒子の磁気特性および低温での固化成形性について評価し、特に低温での固化性形成は従来の非晶質合金粉末に比べて優れていることを明らかにした。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は化学還元法による非晶質合金超微粒子の生成について総合的な考察を加え、その作製法の確立を行い、また生成する非晶質合金超微粒子の特性についても調べ、種々の新しい知見を得たもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。